

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

20 Offenlegungsschrift
DE 41 25 971 A 1

21 Aktenzeichen: P 41 25 971.8
22 Anmeldetag: 6. 8. 91
23 Offenlegungstag: 11. 2. 93

51 Int. Cl. 5:
C 12 P 19/22
C 12 P 19/14
C 13 K 1/05
C 07 H 3/02
C 07 H 3/06
// C 08 B 30/12, 30/18,
C 12 N 9/28, A23L 1/08

DE 41 25 971 A 1

11 Anmelder:
Caresan GmbH Markranstädt, O-7153 Markranstädt,
DE

12 Erfinder:
Schirner, Rolf, Dr., O-7153 Markranstädt, DE; Roick,
Thomas, 4712 Werne, DE; Möder, Anna, O-7060
Leipzig, DE; Krause, Angela, O-7063 Leipzig, DE

54 Verfahren zur Herstellung eines maltosereichen Stärkehydrolysates

57 Mittels des Verfahrens soll der Stärkeaufschluß und die
Verzuckerung in einem Verfahrensschritt unter Vermeidung
des energetisch aufwendigen Stärkeverflüssigungsschrittes
bei einer wesentlich verkürzten Reaktionszeit erfolgen.
Ein Getreideenzymextrakt wird mit einer Stärkesuspension
unter Rühren bei Vermischung mit einer alpha-Amylase
hydrolysiert.
Das Verfahren ermöglicht die Herstellung eines maltoserei-
chen Stärkehydrolysates aus einer nativen Stärkesuspension
mit dem Ziel einer hochmaltosereichen, an löslichen Ge-
treideinhaltsstoffen reichen Kohlenhydratlösung zur Benut-
zung als Zusatzstoff für die verschiedensten Nahrungsmittel-
zubereitungen, biotechnologischen Verfahren und zur Mal-
tosesinherstellung.

DE 41 25 971 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines maltosereichen Stärkehydrolysates aus einer nativen Stärkesuspension, an dem Ziel des Erreichens einer hochmaltosereichen, an löslichen Getreideinhaltsstoffen reichen Kohlenhydratlösung zur Benutzung als Zusatzstoff für die verschiedensten Nahrungsmittelszubereitungen, biotechnologischen Verfahren und zur Maltoseerzeugung.

Stärkehydrolysate werden traditionell durch chemische, chemisch-physikalische bzw. biochemische Methoden hergestellt. Üblicherweise wird die Stärke in einer wässrigen Suspension in einem ersten Reaktionsschritt verflüssigt. Verflüssigung heißt in diesem Falle der Abbau der thermisch vorbehandelten Stärke zu unterschiedlich großen Bruchstücken. Man unterscheidet neben der sauren Hydrolyse mit starken Mineralsäuren die Hydrolyse mit verflüssigenden und verzuckenden Amylasen, welche aus Bakterien oder Pilzkulturen gewonnen wurden.

Die verflüssigenden Amylasen bauen die thermisch verkleisterte Stärke endogen, d. h. vom Inneren des Moleküls aus, wahllos zu Dextrinen ab. Dieser Reaktionsschritt, der in einem erheblichem Maße den weiteren Abbau der polymeren Stärke zu den monomeren Bausteinen des Substrates beeinflusst, wird z. B. durch druckmechanische Säurebehandlung der Stärkesuspension (DE 27 54 924) oder mit α -Amylasepräparaten bakterieller Herkunft (DE 22 16 854) erreicht. Bei der kontinuierlichen Verflüssigung nach dem KROYER-Prinzip (BE 6 30 378) wird die Suspension durch schmale, ringförmige Spalte zwischen mit Dampf beheizten Röhren gepreßt und durch plötzliche Entspannung der Suspension hydrolysiert. Auch ist die Verarbeitung von Getreiden in wässrigen Lösungen bei 40 bis 60°C unter Einsatz von α -Amylasen bzw. Glucoamylasen in einem Zeitintervall von 5 bis 15 Stunden und einer anschließenden Trennung der dabei erhaltenen Inhaltsstoffe bekannt (DE 28 03 030).

Dieser meist bei Reaktionstemperaturen von > 80°C und hohem Druck durchgeführte Reaktionsschritt dient als Vorbereitung für die sich anschließende enzymatische Verzuckerung. In diesem zweiten Reaktionsschritt werden die, zum Beispiel von Bakterien- α -Amylasen bereitgestellten Stärkebruchstücke (Dextrine) exogen, d. h. vom Moleküle aus zu Glucose abgebaut. Technisch gestaltet sich der zweite Reaktionsschritt so, daß die aus dem ersten Reaktionsschritt stammende Dextrinsuspension auf ca. 70°C abgekühlt, auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und mit einem Glucoamylasepräparat oder einer verzuckenden α -Amylase oder einem β -Amylasepräparat (FR 23 51 174) verzuckert wird. Die Verzuckerung verläuft gewöhnlich bei < 70°C, einem pH-Wert von 4,0 bis 7,0 in einer Zeitspanne von bis zu 72 Stunden. In einem Hydrolyseprozeß nach der sogenannten "CORN PRODUCTS-Methode" wird ohne Verflüssigungssstufe gearbeitet, d. h. Verflüssigung und Verzuckerung finden gleichzeitig statt (NL 64 14 648). Die Stärkesuspension wird zunächst in einem Dissenkocher bei hoher Temperatur (140 bis 180°C) und turbulenter Strömung vorhydrolysiert. Dieses Vorhydrolysat wird nach Abkühlung auf 45°C mit einem Enzymgemisch, welches α -Amylase sowie auch β -Amylase und/oder Glucoamylase enthält, behandelt.

Auch dieses Verfahren ist in sich ein zweistufiger Vorgang, bei dem man eindeutig die zwei geschilderten Re-

aktionsschritte auf dem Weg zur Erlangung der Reaktionsendprodukte Maltose bzw. Glucose unterscheiden kann.

Ein weiterer Weg, um zu dem Hauptprodukt Maltose und somit zu Hochmaltoseerzeugnissen zu gelangen, ist der Einsatz spezieller Pityramylen. Mit diesen pitzlichen Präparaten ist es möglich, die Stärkeverflüssigung und die Verzuckerung in einem Prozeß zu führen (BE 6 56 171). In den Patentschriften EP 01 71 218, US 46 12 284 und US 46 18 579 wird die Direktverzuckerung — von Maistärken unter Zusatz von pitzlicher Glucoamylase bei Temperaturen zwischen 50–60°C zur Herstellung glucosericher Sirupe beschrieben. Ein gravierender Nachteil dieser Verfahren ist, daß dabei 10 bis 36 Ma-% der eingesetzten Stärke nicht hydrolysiert und somit unlöslich bleiben. Die unlösliche Stärke muß abgetrennt und in einem zweiten Prozeß bei > 80°C weiterkonvertiert werden. Aus diesem Grund wird zur Effektivitätssteigerung der Hydrolyse bzw. speziell der Verzuckerung ein Substrat empfohlen, welches durch sauren oder enzymatischen Stärkeaufschluß verflüssigt wurde (Firmenschrift der Firma International Bio-Synthetics; Enzympräparat: Mycolase). Bei diesem Verfahren wird bei einem pH-Wert von 5,6 in einer Zeitspanne von 12 bis 30 Stunden bis zu einem DE-Wert von 50 und einem Maltosegehalt von 60% hydrolysiert. Ausgangssubstrat für diesen Prozeß bildet eine durch bakterielle α -Amylase verflüssigte Kornstärkesuspension mit einem DE-Wert von 19 und einem Trockensubstanzgehalt von 33%.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die Behandlung von Getreidestärken unter Einsatz einer hitzeinstabilen α -Amylase (BAN 240) und einer Glucoamylase durchzuführen. Es wird die Herstellung einer Glucoselösung durch gleichzeitige Konvertierung der Stärke mit α - und Glucoamylase beschrieben. Gravierender Nachteil dieser Methode ist die niedrige Ausbeute an Glucose und der relativ hohe Gehalt an nichtumgesetzter Stärke, welcher nach der Konvertierung abgetrennt und in den Hydrolyseprozeß zurückgeführt werden muß. Weiterhin kann die lange Reaktionszeit gemessen am Umsatzgrad und dem relativ uneinheitlichen, weitgestreuten Kohlenhydratspektrum nicht befriedigen und wird als extremer Nachteil gewertet. Ein weiterer Nachteil ist die Verwendung der teuren, hitzeinstabilen α -Amylase bei einer für dieses Enzym sehr niedrigen Reaktionstemperatur von 50 bis 60°C. Das oben genannte Verfahren reißt sich mit den beschriebenen Nachteilen in den bekannten Stand der Technik hinsichtlich der Verfahrensführung ein. Der Vielfalt der zur Anwendung kommenden Hydrolyseprozesse ist zu entnehmen, daß der Prozeß des Stärkeaufschlusses und der Verzuckerung immer ein unter Einsatz von ausschließlich externen Enzympräparaten energie- und zeitaufwendiger zweigeteilter Prozeß ist.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines maltosereichen Stärkehydrolysates zu schaffen, bei dem der Stärkeaufschluß und die Verzuckerung unter Vermeidung des energetisch aufwendigen Stärkeverflüssigungsschrittes in einem Verfahrensschritt bei einer Temperaturstufe in einer wesentlich verkürzten Reaktionszeit erfolgt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein nativer, protein- und mineralstoffreicher Getreideenzymextrakt (GE I) in Mischung mit einer Stärkesuspension in einem Mischungsverhältnis von 1 zu 2 bis 1 zu 10 Ma-% und einem Trockensubstanzgehalt von 5 bis 42 Ma-% unter mäßigen Röhren innerhalb von 0,3

bis 4,0 Stunden unter Einsatz einer α -Amylase und gleichzeitiger Ausnutzung der im Medium vorhandenen natürlichen Getreide- β -Amylase bei einer Reaktionstemperatur von 45 bis 67°C und einem pH-Wert von 4,5 bis 5,8 bis zu 45 bis 50 Dextroseäquivalenteinheiten hydrolysiert wird.

Es ist günstig, wenn ein durch Mehrphasendekantation einer 25 bis 40 Ma-% Getreidemehlsuspension hergestellter Getreideenzymextrakt (GE I) mit einem Feinkornstärkeanteil von 40 bis 90% in der Trockensubstanz, einer Gesamttrockensubstanz von 5 bis 15%, einem Rohproteingehalt von 2 bis 6% in der Trockensubstanz und einem β -Amylasegehalt von 2000 bis 4000 U/g Trockensubstanz eingewetzt wird. In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn mit dem Getreideenzymextrakt (GE I) die zu konvertierende Stärke bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 10 bis 35 Ma-% suspendiert wird. Zu dieser Suspension wird eine α -Amylase in einer Massekonzentration von 0,1 bis 0,3% bezogen auf die Stärke-trockensubstanz dosiert. Diese Suspension wird mäßig gerührt und mittels Dampfstrahlinjektor mit einer Heizrate von 1 bis 3 K/min bis zu einer Reaktionstemperatur von 60 bis 67°C erhitzt. Schließlich erweist sich als vorteilhaft, eine bakterielle α -Amylase einzusetzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Einsatz einer α -Amylase die Suspension innerhalb der für die Aufzucht notwendigen Zeit bei einem pH-Wert von 4,5 bis 6,5 in einem Prozeß in eine hochmaltosehaltige Lösung von bis zu 92 Ma-% Maltose mit einem DE-Wert von 48 bis 50 hydrolysiert wird. Typisch für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß das entstehende Kohlenhydratspektrum des fertigen Hydrolysates stets nur die Kohlenhydrate Maltotriose (7 bis 13 Ma-%), Glucose (1 bis 3 Ma-%) und Maltose (85 bis 92 Ma-%) enthält.

Ein solcher erfindungsgemäßer Hydrolyseprozeß bildet neben der Zeit- und Energieeinsparung bei der Herstellung ein Produkt mit einem geringen Gehalt an Reversionsprodukten und dadurch bedingt sehr günstige Weiterverarbeitungseigenschaften sowohl für herkömmliche Reinigungsverfahren als auch für moderne chromatographische und Membrantrennprozesse. Ein weiterer Vorteil ist, daß sich der Getreideenzymextrakt als Enzymlieferant in einfachster Weise ohne aufwendige Technologien herstellen läßt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, hochmaltosehaltige Sirupe herzustellen. Diese haben gegenüber den Glucose-sirupen vor allem folgende Vorteile:

- Lagerung unter normalen Lagerbedingungen mit einer Feststoffkonzentration von bis zu 80%,
- beständig gegen eine spontane Kristallisation,
- geringe hygroscopische Eigenschaften,
- hochwertiger Rohstoff für die chemische Industrie.

Das dargestellte Verfahren sichert unter Ausnutzung der getreideeigenen β -Amylasen der Hydrolyse von Getreidestärken, somit eine hohe Kontinuität des Prozesses der enzymatischen Stärkehydrolyse in einem Verfahrensschritt bei einer relativ niedrigen Reaktionstemperatur zur Herstellung hochmaltosehaltiger Stärkehydrolysate.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren in zwei Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Mittels einer Mehrphasendekantation wird aus einer 30 Ma-%igen Weizenmehlsuspension, welche vor dem Trennprozeß 10 bis 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 35–40°C temperiert wurde, ein Getreideenzymextrakt (GE I) hergestellt. Dieser Extrakt ist eine 5 bis 15 Ma-%ige Suspension und wird nun mit einer Weizenstärke bis auf einen Trockensubstanzgehalt von 27 Ma-% konzentriert.

Diese Suspension besitzt folgende analytischen Daten:

Trockensubstanzgehalt [%]	27,5
pH-Wert	5,2
Stärkegehalt in TS [%]	87,5
Viskosität < mPas	21,7
Proteingehalt (n. Bradford) [%]	16,8

Beispiel 2

In einem beheizbaren Reaktionsbehälter werden 500 kg der nach Beispiel 1 hergestellten Suspension vorgelegt und 0,1 Ma-% einer bakteriellen α -Amylase (Rohlase A3, Fa. Roehm, BRD) bezogen auf die Stärketrockensubstanz dazugegeben. Anschließend wird die Suspension unter mäßigem Rühren mittels Dampfstrahlinjektor während einer Aufheizzeit von 60 min auf die erforderliche Reaktionstemperatur von 65 bis 67°C gebracht. Sofort nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das Hydrolysat zentrifugiert und analysiert.

Analyse des Weizenstärkehydrolysates

Kohlenhydratstoffsstoffgehalt [%]	28,3
Viskosität [mPas]	27,1
Proteingehalt (n. Bradford) [%]	1,6
DE-Wert	49,3
Kohlenhydratspektrum	
Glucose [%]	1,0
Maltose [%]	91,9
Maltotriose [%]	7,1

Die Hydrolyse läßt sich in den unterschiedlichsten in der chemischen Technik und in der Nahrungsgüterwirtschaft gebräuchlichen Reaktoren ohne großen Steueraufwand realisieren. Das Stärkehydrolysat läßt sich nunmehr mit herkömmlicher Raffinations- und Trenntechnik von der hitzekoagulierbaren Proteinfraction problemlos abtrennen und über Verdampfer oder Sprüh-trockner zu einem Hochmaltosesirup bzw. zu einem getrockneten standardisierten Produkt weiterverarbeiten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines maltosereichen Stärkehydrolysates, dadurch gekennzeichnet, daß ein nativer, protein- und mineralstoffreicher Getreideenzymextrakt in Mischung mit einer Stärkesuspension in einem Mischungsverhältnis von 1 zu 2 bis 1 zu 10 Ma-% und einem Trockensubstanzgehalt von 5 bis 42 Ma-% unter mäßigem Rühren innerhalb von 0,3 bis 4,0 Stunden unter Einsatz einer α -Amylase und gleichzeitiger Ausnutzung der im Medium vorhandenen natürlichen Getreide- β -Amylase bei einer Reaktionstemperatur von 45 bis 67°C und einem pH-Wert von 4,5 bis 6,8 bis zu 45 bis 50 Dextroseäquivalenteinheiten hydrolysiert

wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein durch Mehrphasendekantation einer 25 bis 40 Ma-%igen Getreidemehlsuspension hergestellter Getreideenzymextrakt mit einem Feinkornstärkeanteil von 40 bis 90% in der Trockenmasse, einem Gesamttrockensubstanz von 3 bis 15 Ma-%, einem Rohproteingehalt von 2 bis 6% in der Trockensubstanz und einem β -Amylasegehalt von 2000 bis 4000 U/g Trockensubstanz eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem Getreideenzymextrakt die zu konvertierende Stärke bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 10 bis 35 Ma-% suspendiert wird, anschließend eine α -Amylase in einer Massenkonzentration von 0,1 bis 0,3% bezogen auf die Stärketrockensubstanz zugegeben wird und die erhaltene Suspension bei mäßigem Rühren mit einer Heizrate von 1 bis 3 K/min bis zu einer Reaktionstemperatur von 60 bis 67°C erhitzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine bakterielle α -Amylase eingesetzt wird.

25

30

35

40

45

50

55

60

65